

09/890774

PCT/JP 00/00562

日本国特許庁 02.02.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年10月 7日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第286567号

出願人

Applicant (s):

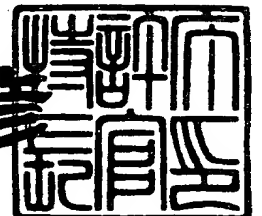
株式会社ジャパンエナジー

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3014084

【書類名】 特許願

【整理番号】 KD110826A1

【提出日】 平成11年10月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00
H01L 21/22

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー 内

【氏名】 荒川 篤俊

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー 内

【氏名】 佐藤 賢次

【特許出願人】

【識別番号】 000231109

【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【電話番号】 03-3269-2611

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光電変換機能素子用基板の製造方法および光電変換機能素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 周期表 1 2 (2 B) 族元素および第 1 6 (6 B) 族元素からなる化合物半導体単結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源の薄膜を前記基板表面に形成し、所定の拡散処理条件で前記拡散源に熱処理を施して、熱拡散により p n 接合を形成する光電変換機能素子用基板の製造方法において、

前記拡散源の膜厚を 5 n m から 5 0 n m とすることを特徴とする光電変換機能素子用基板の製造方法。

【請求項 2】 前記拡散源の膜厚を 5 n m から 2 0 n m とすることを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換機能素子用基板の製造方法。

【請求項 3】 前記熱拡散の処理温度は、3 0 0 ℃ から 5 5 0 ℃ であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の光電変換機能素子用基板の製造方法。

【請求項 4】 前記熱拡散の処理時間は、前記拡散源が拡散処理終了後に所定の厚さで残留する範囲とすることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 の何れかに記載の光電変換機能素子用基板の製造方法。

【請求項 5】 前記基板は、Z n T e , Z n S e , Z n O の何れかであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 の何れかに記載の光電変換機能素子用基板の製造方法。

【請求項 6】 前記拡散源は、A l , G a , I n 、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 の何れかに記載の光電変換機能素子用基板の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 から請求項 6 に記載の製造方法によって製造される光電変換機能素子用基板の裏面側に電極を形成してなることを特徴とする光電変換機能素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、周期表第 12 (2B) 族元素および第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体単結晶基板を用いて作製される LED (発光ダイオード) や LD (レーザーダイオード) 等の光電変換機能素子および当該光電変換機能素子用基板の製造方法に適用して有用な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

周期表第 12 (2B) 族元素および第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体 (以下、II-VI 族化合物半導体という。) は、CdTe を除き、一般に p 型、n 型の伝導型の自由な制御が困難であるため、これらの材料を用いて実用化された光電変換機能素子およびその製造方法は極めて少なく、限定されたものとなっている。

【0003】

例えば、ZnSe 系の材料を用いた光電変換機能素子としての発光ダイオードは、分子線エピタキシャル成長法 (MBE) により、GaAs 基板上に何層もの ZnSe 系の混晶薄膜を形成され、その後に電極を形成されて作製される。このとき、ZnSe 系材料は、熱平衡状態では p 型半導体の制御が困難であるため、ラジカル粒子ビーム源と呼ばれる特殊な装置を用いて、熱平衡状態でないエピタキシャル成長法を適用して GaAs 基板上に形成されなければならない。

【0004】

ZnSe 系材料と同様に、CdTe を除く他の II-VI 族化合物半導体を用いた発光ダイオードにおいても、エピタキシャル成長法を用いるため生産性が低くなり、さらにラジカル粒子ビーム源などの高価な装置を必要とするため製造コストが嵩むという難点がある。

【0005】

そこで、本発明者は、II-VI 族化合物半導体単結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、該拡散源に熱処理を施し、熱拡散により pn 接合を形成する光電変換機能素子の製造方法を提案した (特願平 11-029138 号)。

【0006】

この製造方法によると、基板の導電型とは異なる導電型を形成する不純物を有する拡散源を基板表面に配置するので、拡散プロセス中に基板表面から揮発性の高い基板の構成元素が抜け出し基板内に空孔が形成されるのを阻止でき、自己補償効果を抑制することができた。また、拡散処理温度において、基板内の残留不純物が基板の構成元素よりも拡散源の構成元素と化合しやすくなるように拡散源を選択するので、拡散源により基板表面の不純物がゲッタリングされ、結晶表面の純度を上げることができた。

【0007】

そして、前記先願ではその実施形態において、ZnTe単結晶を基板とした発光素子の例を挙げて、CdTe以外のII-VI族化合物半導体を基板としても、導電型を制御して光電変換機能素子を製造できることを示した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者のその後の研究により、前記方法により製造された光電変換機能素子の発光特性は拡散源の作製条件や拡散処理条件により大きく変化してしまうため、前記製造方法は安定した発光特性を備えた光電変換機能素子を作製するには十分でないことが判明した。

【0009】

また、光取り出し効率の良好な高輝度の光電変換機能素子を製造するためには、拡散源を拡散してpn接合を形成した後に光透過率の低い該拡散源を除去し、新たに光透過率の高いITO (Indium Tin Oxide) のような透明電極を形成しなければならないため、製造工程が複雑になるとともに製造コストが嵩むという問題があった。

【0010】

本発明は、上述のような問題点を解決すべくなされたものであり、II-VI族化合物半導体単結晶を用いて安定した発光特性を有する光電変換機能素子用基板を製造する方法および高い光取り出し効率を有する光電変換機能素子を簡易かつ安価に提供することを主な目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するためになされたもので、

周期表12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体単結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源の薄膜を前記基板表面に形成し、所定の拡散処理条件で前記拡散源に熱処理を施して、熱拡散によりp-n接合を形成する光電変換機能素子用基板の製造方法において、前記拡散源の膜厚を5nmから50nmとするようにしたものである。これにより、基板内に拡散される拡散源の量(濃度)を制御できるので、拡散源に起因する欠陥により発光特性が変化するのを防止することができ、発光特性に優れた光電変換機能素子を生産することができる。

【0012】

特に、前記拡散源の膜厚は5~20nmとするとより効果的である。これにより、拡散処理後に基板表面に残留した拡散源は十分な光透過率を有する薄さとなるので、拡散源を透過する光の強度が強くなり、ITO等の透明電極を形成しなくとも光取り出し効率が良好な光電変換機能素子を簡易な工程で比較的安価に製造することができる。

【0013】

また、前記拡散の処理温度は300~550℃とするのがよい。また、前記拡散の処理時間は前記拡散源が拡散処理後に所定の厚さ、例えば3~15nmの厚さで残留する範囲とするのがよい。これにより、安定した発光特性を備えた光電変換機能素子を容易に製造できるようになる。

【0014】

また、前記II-VI族化合物半導体単結晶基板は、ZnTe, ZnSe, ZnOとするとよい。ZnTe, ZnSe, ZnO基板上に拡散源を蒸着しアニールを行うことにより、自己補償効果を抑制できバンド端発光を利用した光電変換機能素子を安定して生産することができる。

【0015】

また、前記拡散源は、Al, Ga, In、またはそれらを含む混合物とすると

よい。前記 A l, G a, I n は、基板表面付近に存在する酸素等の不純物と安定した化合物を形成しやすく、それらの不純物をゲッターリングすることができるため、基板表面の純度を上げることができ、緑色光の発光特性に優れた光電変換機能素子を安定して生産することができる。

【 0 0 1 6 】

さらに、上記の製造方法によって製造された光電変換機能素子用基板の裏面側に電極を形成してなる光電変換機能素子にあっては、発光強度が強く、発光色の安定した光電変換機能素子となる。

【 0 0 1 7 】

特に、拡散源の膜厚を 5 ～ 2 0 n m として製造した光電変換機能素子用基板を用いると、拡散処理後に残留した拡散源は光透過率が極めて高いので、その拡散源をそのまま電極として利用することにより、良好な光取り出し効率を有する光電変換機能素子を製造することができる。

【 0 0 1 8 】

これにより、光取り出し効率の良好な光電変換機能素子を製造するために、拡散処理後の拡散源を除去して新たに透明電極を形成する必要はなくなり、製造コストを大幅に低減することができる。

【 0 0 1 9 】

以下、本発明者が、本発明に至るまでの考察内容及び研究経過について概説する。

【 0 0 2 0 】

まず、本発明者等が、前記先願（特願平 1 1 - 0 2 9 1 3 8 号）に基づき実験を行ったところ、低温（3 0 0 ～ 5 5 0 ℃）でかつ比較的長時間（拡散処理後に拡散源が残留していることを要する）拡散処理を行った方が均一に拡散源を構成する元素が拡散されるため、発光特性も安定することが判明した。

【 0 0 2 1 】

そして次に、本発明者は、拡散処理条件が同じならば、拡散後に拡散源を介して得られる発光特性は拡散源に起因するはずであるという推論のもと、発光特性をより安定させるのに最適な拡散源の作製条件を決定すべく実験を重ねた。

【0022】

ここで、本発明者により行われた先の実験結果を参考にして、拡散処理条件は $420^{\circ}\text{C} \times 16\text{Hrs}$ とした。また、基板には、II-VI族化合物半導体の一つである p 型 ZnTe 基板を用い、拡散源には Al を用いて実験を行った。

【0023】

まず、前記 ZnTe 基板上に真空蒸着により、5 nm, 10 nm, 20 nm, 50 nm, 100 nm, 200 nm, 500 nm の厚さで前記 Al 拡散源の薄膜を形成し、 $420^{\circ}\text{C} \times 16\text{Hrs}$ の拡散処理を行い、pn 接合を形成した。このとき、前記拡散条件による拡散処理を終えた後、何れの厚さの拡散源も基板に残留していた。その後、前記 ZnTe 基板の裏面側に電極を設けて発光ダイオードとし、拡散源の拡散前の厚さと拡散源を介して観察される光の発光特性との相関関係を調べた。

【0024】

その結果、拡散源の膜厚が 5 ~ 50 nm の場合、Al 拡散源を介して観察される光は、発光強度が高くかつ安定した緑色光であるのに対し、Al 拡散源の膜厚が 50 nm を越えた場合には、黄色光が緑色光に比べ相対強度が強くなり、また、全体的には発光強度が低下することが判った。

【0025】

この結果より、本発明者は、黄色の発光中心は過剰な Al に起因する欠陥にあるのではないかと考えた。すなわち、Al 拡散源の膜厚が増加すると ZnTe 基板内に拡散する Al の濃度が増加するため、ZnTe 基板内に Al に起因する欠陥が増加して黄色発光の強度が増加するのではないかと推論した。

【0026】

そして、上記推論に基づいて検討を重ねた結果、拡散源の膜厚を適当に制限することにより良好な発光特性を有する光電変換素子を製造することに成功して本発明に至った。

【0027】

さらに、本発明者は、拡散源の基板への拡散距離について検討し、ZnTe 基板上に Al 拡散源が残っていれば拡散距離は拡散処理条件に強く依存し、Al 拡

散源の膜厚はほとんど影響しないことに気づいた。これより、拡散処理条件が同じなら A 1 の拡散距離も同じになるので、p n 接合位置で発光した光が基板と拡散源との界面に達したときの光強度も同じになると考えられる。

【0 0 2 8】

しかし、A 1 拡散源を介して得られる光強度は A 1 拡散源の膜厚によって異なっていた。そして、さらに検討を重ねた結果、A 1 拡散源の膜厚に伴って A 1 拡散源の透過率が変化するため A 1 拡散源を介して得られる光の強度が変化することに気づいた。そこで、拡散源の膜厚を薄くして光を透過しやすくしたところ、光強度が強かつ安定した緑色発光を得ることができた。

【0 0 2 9】

こうして、初期の拡散源の膜厚を薄くすれば、拡散処理後に残留した拡散源も極めて光透過率が高くなるので、拡散処理後に拡散源を除去して新たに透明電極を形成しなくても、拡散源を電極として利用して光取り出し効率を向上させることができるようになるという結論に達して、本発明を完成するに至った。

【0 0 3 0】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施形態として、光電変換機能素子の一種である発光ダイオードについて、図面を参照して具体的に説明する。

【0 0 3 1】

図 1 は本実施形態に係る発光ダイオードの製造工程の概略を示す参考図である。

【0 0 3 2】

まず、Z n T e 半導体単結晶を転位密度が 5 0 0 0 個以下になるように融液成長させた。そして、前記 Z n T e 結晶を研磨して、本実施形態に係る発光ダイオードの基板 2 とした。

【0 0 3 3】

次に、前記 Z e T e 基板 2 の表面を臭素系のエッチャントで数ミクロン除去した後、該基板 2 を真空蒸着装置内に配置した。そして、E B 加熱 (Electron Beam 加熱) により A 1 拡散源 1 をそれぞれ 5 n m、1 0 n m、2 0 n m、5 0 n m

、100 nm、200 nm、500 nmの膜厚で蒸着した（図1（a））。

【0034】

次に、表面にAl拡散源1を蒸着した基板2を拡散炉に配置し、窒素雰囲気中で420℃×16hrsの拡散処理を行い、n型のAl拡散層3を形成した（図1（b））。ここで、何れの試料についても拡散処理後に拡散源は残留していた。

【0035】

拡散処理後、基板2のAl拡散源1'が形成されている面とは反対側の面に、無電解メッキ液によりAuをメッキした。メッキ後、合金加熱処理を行いAu電極4を形成し、本実施形態に係る発光ダイオードDを作製した。

【0036】

作製したそれぞれの発光ダイオードDに対して、Al拡散源1'を介して得られた光Lを観察した結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

Al膜厚(nm)	緑色発光	黄色発光
5	◎	△
10	◎	△
20	◎	△
50	○	○
100	△	○
200	△	○
500	△	○

◎強い発光

○発光

△弱い発光

【0038】

Al拡散源1の膜厚を5、10、20、50 nmとして作製した発光ダイオードでは緑色の発光が観察された。特に、Al拡散源1の膜厚を5、10、20 nmとして作製した発光ダイオードでは、光強度が強かつ安定した緑色光を視認することができた。

【 0 0 3 9 】

一方、A l 拡散源 1 の膜厚を 1 0 0、2 0 0、5 0 0 n m として作製した発光ダイオードでは、黄色光の方が緑色光よりも相対強度が強くなった。また、5、1 0、2 0、5 0 n m として作製した発光ダイオードの場合に比較して、電流値が減少し、全体の発光強度も減少した。

【 0 0 4 0 】

以上本発明者によってなされた発明を実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。例えば、Z n T e 基板中への A l 拡散を例として挙げたが、基板や拡散源はこれらに限定されるものではなく、基板として Z n S e や Z n O 等の II-VI 族基板を用いても同様の効果が期待できる。また、拡散源も A l に限られるものではなく、例えば G a や I n、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

【 0 0 4 1 】

さらに、拡散処理条件も、本実施形態で設定した 4 2 0 ° C × 1 6 h r s に制限されないが、拡散温度は 3 0 0 ~ 5 5 0 ° C、拡散時間は拡散源がすべて基板内に拡散してしまわない程度にするのが望ましい。

【 0 0 4 2 】

【発明の効果】

本願において開示される発明によって得られる効果を簡単に説明すれば下記のとおりである。

【 0 0 4 3 】

すなわち、II-VI 族化合物半導体単結晶基板を用い、前記基板とは異なる導電性を示す拡散源の薄膜を基板表面に形成し、所定の拡散処理条件にて前記拡散源に拡散処理を施し、熱拡散により p n 接合を形成する光電変換機能素子において、基板表面の拡散源の膜厚を 5 ~ 5 0 n m に限定することで、均一な緑色光を発光する光電変換機能素子を安定して製造することができる。

【 0 0 4 4 】

さらに、拡散源の膜厚を 5 ~ 2 0 n m に限定して製造することにより、前記拡散源を透明電極として利用できるため、拡散源を除去して新たに透明電極を設け

なくとも光取り出し効率が向上し、優れた発光特性を有する光電変換機能素子を低コストで製造することができる。

【 0 0 4 5 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】

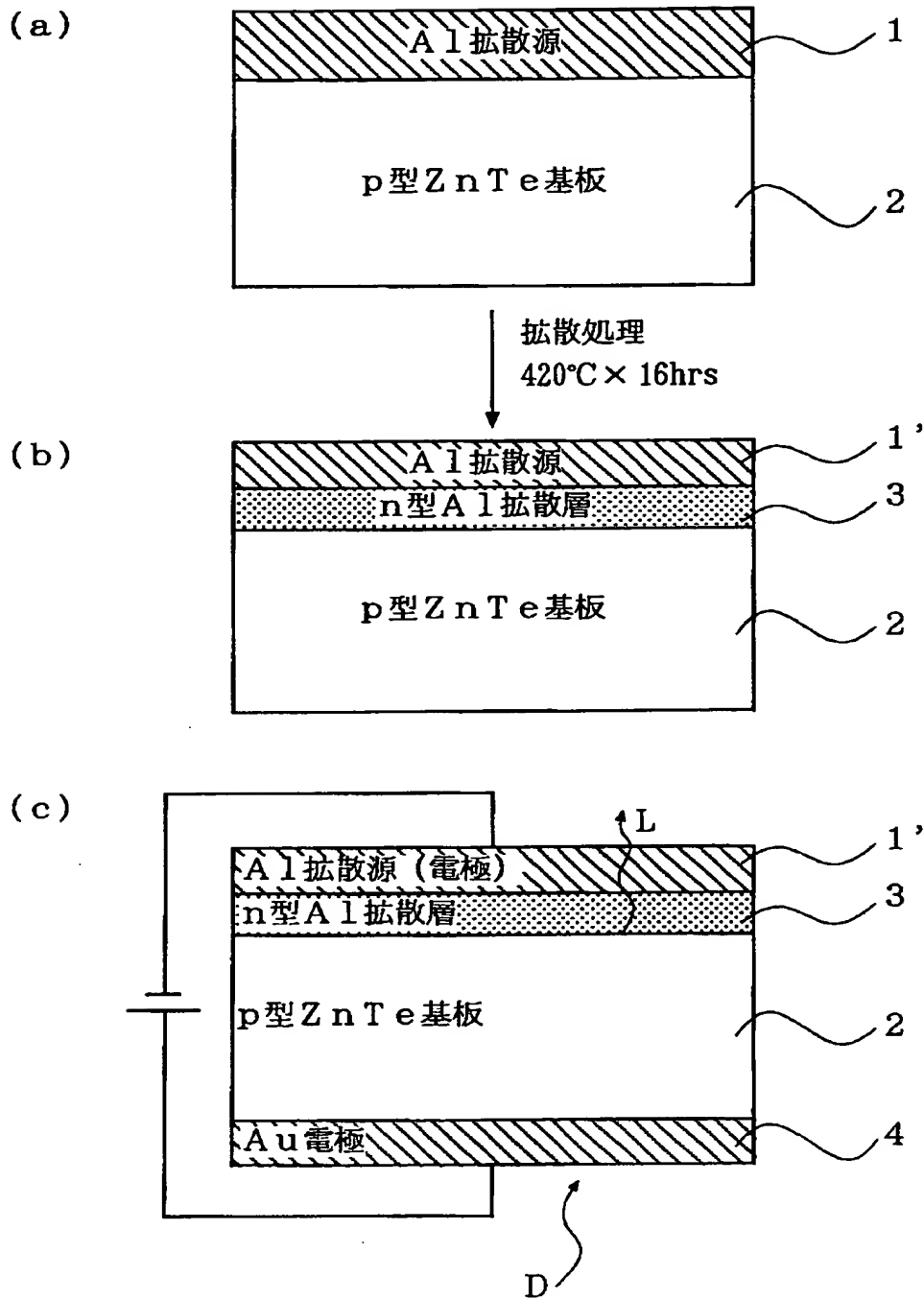
図 1 は、本実施形態に係る発光ダイオードの製造工程の概略を示す参考図である。

【符号の説明】

- 1 A l 拡散源（初期）
- 1' A l 拡散源（拡散後）
- 2 Z n T e 基板
- 3 A l 拡散層
- 4 A u オーミック電極
- D 発光ダイオード
- L 光

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 II-VI族化合物半導体単結晶を用いて安定した発光特性を有する光電変換機能素子用基板を製造する方法および高い光取り出し効率を有する光電変換機能素子を簡易かつ安価に提供する。

【解決手段】 II-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、所定の拡散処理条件にて前記拡散源に熱処理を施して、熱拡散により p n 接合を形成する光電変換機能素子の製造方法において、前記拡散源の膜厚を 5 nm から 5 0 nm、好ましくは 5 nm から 2 0 nm とするようにした。

【選択図】 図 1

特平 11-286567

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231109]

1. 変更年月日	1993年12月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
氏 名	株式会社ジャパンエナジー